

Docket No.: 04703/0202399-USO
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Hiroshi Hashimoto

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: ACID-RESISTANT SULFUR MATERIAL
AND METHOD FOR APPLICATION OF
ACID-RESISTANT SULFUR MATERIAL

Examiner: Not Yet Assigned

AFFIRMATION OF PRIORITY CLAIM

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|----------------|------------------------|---------------|
| Japan | 2002-223363 | July 31, 2002 |

A certified copy of the aforesaid Japanese Patent Application was received by the International Bureau on August 15, 2003 during the pendency of International Application No. PCT/JP03/09433. A copy of Form PCT/IB/304 is enclosed.

Dated: January 18, 2005

Respectfully submitted,

By

S. Peter Ludwig

Registration No.: 25,351

(212) 527-7700

(212) 527-7701 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicant

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

SAKAI, Hajime
Shuwa Kioicho TBR Building
7 Kojimachi 5-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 102-0083
Japan

| | |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year) 16 September 2003 (16.09.03) | |
| Applicant's or agent's file reference 10031 | IMPORTANT NOTIFICATION |
| International application No. PCT/JP03/09433 | International filing date (day/month/year) 25 July 2003 (25.07.03) |
| International publication date (day/month/year) Not yet published | Priority date (day/month/year) 31 July 2002 (31.07.02) |
| Applicant NIPPON OIL CORPORATION et al | |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 31 July 2002 (31.07.02) | 2002-223363 | JP | 15 Augu 2003 (15.08.03) |

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

Patricia Blanchet (Fax 338 9090)

Telephone No. (41-22) 338 9655

Rec'd PCT 18 JAN 2005
PCT/JP 03/09433

日 本 国 特

JAPAN PATENT OFFICE

許 庁
15 AUG 2003
10-522441
25.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-223363

[ST.10/C]:

[JP 2002-223363]

出 願 人

Applicant(s):

新日本石油株式会社

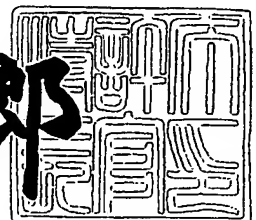
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3043135
BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-471

【提出日】 平成14年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会
社内

【氏名】 橋本 博

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 新日本石油株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081514

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 一

【選任した代理人】

【識別番号】 100082692

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔵合 正博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007010

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013984

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐酸性硫黄資材及び耐酸性硫黄資材の施工方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫黄を硫黄改質剤により重合した改質硫黄及び骨材を含み、該骨材が、少なくともCa及びSiを含み、骨材中のCa、Si、Alを酸化物換算した $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が、質量比で0.2以下の無機骨材であることを特徴とする耐酸性硫黄資材。

【請求項2】 骨材が、石炭灰、珪砂、シリカ、石英粉、砂利、砂、粘度鉱物及びガラス粉末からなる群より選択される1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1記載の耐酸性硫黄資材。

【請求項3】 骨材が、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の骨材を含み、骨材中の該平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の骨材の割合が5質量%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の耐酸性硫黄資材。

【請求項4】 繊維質充填材、繊維状粒子、薄片状粒子及びこれらの混合物からなる群より選択される1種又は2種以上を更に含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の耐酸性硫黄資材。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の耐酸性硫黄資材を用いて土木・建設製品を製造し、pH3.5以下の条件となる環境に該土木・建設製品を施工することを特徴とする耐酸性硫黄資材の施工方法。

【請求項6】 土木・建設製品が、ヒューム管、マンホール、ボックスカルバート、タイル、ブロック又はパネルであることを特徴とする請求項5記載の施工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄を利用した土木・建設製品の資材として利用でき、優れた耐酸性を示す耐酸性硫黄資材及びその施工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

温泉地等の酸性土壌地帯では、酸性土壌中の硫酸イオン又は亜硫酸イオンの作用による侵食によりヒューム管等のコンクリート資材の寿命が短く、また下水道用のコンクリート資材では、その使用場所によっては下水中に有機物と細菌の作用により硫酸分が発生して短時間に侵食され、早期に補修や更新を必要とするなどの問題がある。

そこで、このような耐酸性の環境における例えば下水道管等の資材としては、ポリ塩化ビニルや不飽和ポリエステルに骨材を混合し成形した重合物など、プラスチック系資材が使用されている。しかし、それらプラスチック製資材は高価であり、大型製品には適用し難く、しかも温泉地帯等における高温の土壌には使用できないという問題を有している。

また、下水中の細菌がヒューム管表面で繁殖するのを抑制した抗菌コンクリートヒューム管が製造されている。しかし、該抗菌コンクリートヒューム管は、ヒューム管表面での細菌の発生を抑制するにすぎず、それ自体は耐酸性材料ではないので酸に触れると侵食され易いという問題がある。

耐酸性資材としては、例えば、特開2000-72523号においては、硫黄と鉱物質粉末とを圧密した硫黄コンクリート製品が提案されている。しかし、該圧密体である硫黄コンクリート製品は、その強度がセメントを用いたコンクリートの3分の1程度であり、最大でもセメントを用いたコンクリートよりやや劣るため、土木・建築資材としての強度が十分とは言えない。しかも、耐酸性能も十分でなく、pH 3.5以下の環境下においてはその使用に耐えられないという問題がある。

また、特開2001-253759号には、硫黄とセメントで被覆造粒した石炭灰とを混ぜた、強度及び耐酸性に優れた成形体を構成する硫黄組成物が提案されている。該成形体は、セメント及び石炭灰の利用により施工初期における強度が保持され、また、硫黄によってある程度の耐酸性能が得られる。しかし、時間経過により硫黄結晶の構造が変化して収縮し、成形体にヒビ割れが生じるという問題がある。しかも、セメントは耐酸性に劣るため、該ヒビ割れから酸による腐食が進行し、強度低下が生じるために、実際には、酸性土壌や下水用途等のある一定以上の耐酸性能が要求される土木・建設資材としては使用し難いという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、温泉地等の酸性土壌地帯や下水道に用いる土木・建設製品を製造するための資材であって、従来のセメントを用いたコンクリート製品と同程度又はそれ以上の強度を有する成形物を作製でき、しかも強酸性雰囲気、高濃度硫化水素雰囲気、高濃度硫黄酸化細菌雰囲気中においても耐腐食性及び外観維持性等に優れた性能を発揮しうる耐酸性硫黄資材を提供することにある。

本発明の別の目的は、pH3.5以下の条件となる環境下に施工し、優れた強度、耐腐食性及び外観維持性を維持させることができる耐酸性硫黄資材の施工方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明によれば、硫黄を硫黄改質剤により重合した改質硫黄及び骨材を含み、該骨材が、少なくともCa及びSiを含み、骨材中のCa、Si、Alを酸化物換算した $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が、質量比で0.2以下の無機骨材であることを特徴とする耐酸性硫黄資材が提供される。

また本発明によれば、前記耐酸性硫黄資材を用いて土木・建設製品を製造し、pH3.5以下の条件となる環境に該土木・建設製品を施工することを特徴とする耐酸性硫黄資材の施工方法が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の耐酸性硫黄資材は、硫黄を硫黄改質剤により重合した改質硫黄及び特定の骨材を含み、実質的にCaOを多く含むセメントを含まない。

前記改質硫黄を調製するための硫黄は、通常の硫黄単体で、天然産又は、石油や天然ガスの脱硫によって生成した硫黄等を用いることができる。

【0006】

前記改質硫黄を調製するための硫黄改質剤としては、例えば、ジシクロペンタジエン(DCPD)、テトラヒドロインデン(THI)、若しくはシクロペンタジエンと、そのオリゴマー(2～5量体混合物)、ジペンテン、ビニルトルエン、ジシクロペ

ンテン等のオレフィン化合物類の1種又は数種との混合物が使用できる。

前記DCPDは、シクロペンタジエンの単体、2～5量体を主体に構成される混合物をいい、該混合物は、DCPDの含有量が70mass%以上、好ましくは85mass%以上のものをいう。従って、いわゆるジシクロペンタジエンと称する市販品の多くを使用することができる。

該THIは、THIの単体、若しくはTHIと、シクロペンタジエンの単体、シクロペンタジエン及びブタンジエンの重合物、シクロペンタジエンの2～5量体からなる群より選択される1種又は2種以上を主体に構成されるものとの混合物等が挙げられる。該混合物中のTHIの含有量は、通常50mass%以上、好ましくは65mass%以上である。従って、いわゆるテトラヒドロインデンと称する市販品やエチルノルボルネンの製造プラントから排出される副生成油の多くは本発明に用いるTHIとして使用可能である。

前記硫黄改質剤の使用割合は、硫黄100質量部に対して、通常0.01～30質量部、特に、0.1～20質量部の割合が好ましい。

【0007】

前記改質硫黄の調製は、硫黄と硫黄改質剤とを熔融混合して硫黄を重合させる方法等により実施できる。該熔融混合は、例えば、インターナルミキサー、ロールミル、ドラムミキサー、ボニーミキサー、リボンミキサー、ホモミキサー、スタティックミキサー等を使用して行うことができ、特にスタティックミキサーのようなラインミキサーの使用が好ましい。ラインミキサーの使用により、均質な改質硫黄の製造が可能となり、改質硫黄の生産性が向上し、かつ硫黄改質剤の使用量が少量でも硫黄を十分改質することが可能となる。加えて、ラインミキサーの使用により、硫黄改質剤が熔融硫黄の熱によって蒸発ロスしてしまうことを抑制できるので、硫黄100質量部に対する硫黄改質剤の使用割合が0.1～10質量部でも所望の改質硫黄を得ることができる。

【0008】

本発明の耐酸性硫黄資材において、難燃性、遮水性、耐硫黄酸化細菌性等の性質改善は、その要因の1つとして硫黄改質剤の使用割合に関係し、通常は使用量が多いほどそれぞれの性能が改善される。硫黄100質量部に対して、約30質量部

の硫黄改質剤の使用で改質硫黄による改善効果は飽和し、それ以上では変化は少ない。一方、0.01質量部未満では得られる成形物に十分な強度を与えることが困難である。

【0009】

改質硫黄は、例えば、ラインミキサー等の混合器中において硫黄と硫黄改質剤とを120～160℃の範囲で熔融混合し、140℃における粘度が0.05～3.0Pa・sになるまで滞留することにより製造できる。ラインミキサー内の熔融混合温度は、硫黄が効率よく変性するように好ましくは130～155℃、より好ましくは140～155℃である。

ラインミキサー内で生じる硫黄と硫黄改質剤との初期反応は、硫黄と改質硫黄が反応することで変性硫黄前駆体が生成する発熱反応である。このためラインミキサー内では急激な発熱が生じないことを確認しながら連続攪拌しラインミキサー内で120～160℃まで次第に温度上昇させる。

ラインミキサー内で硫黄と硫黄改質剤とを反応させる際は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量が150～500の改質硫黄前駆体を生成させ、反応系中において前記改質硫黄前駆体を通常0.01～45質量%、好ましくは1～40質量%生成させる。

前記分子量の測定は、硫黄改質剤を加えた硫黄を二硫化炭素やトルエン等に溶かし、GPCにより行うことができる。その測定は、例えば、クロロホルム溶媒を使用し、室温において1ml/分の流速で、二硫化炭素1mass/vol%濃度試料溶液を、UV254nm検出器を用い、ポリスチレンで測定した検量線により行うことができる。

【0010】

前記好ましい混合器であるラインミキサーとしては、スタティックミキサーが挙げられる。スタティックミキサーは、一般的には、流体の流路(例えば管)の中に邪魔板を設けて流れを分割し、流線を変更することにより流体を混合する装置である。

該スタティックミキサーは、1枚以上、好ましくは4～32枚のねじり羽根エレメントを管内に配設する。

ラインミキサーの流速及び圧力は、管の径、製造量に応じて適宜設定することができるが、好ましくは、流速 $0.1\text{cm}/\text{秒} \sim 100\text{cm}/\text{秒}$ 程度の流速(時間ならば1秒 ~ 30 分)及び圧力の組合せにより設定できる。

なお、硫黄と硫黄改質剤とが反応を開始し、改質硫黄前駆体が生成した後では、硫黄改質剤が蒸発する問題はないので、該反応開始後であればラインミキサーを使用しなくてもよい。ラインミキサーを通過した硫黄組成物(本発明においては、改質硫黄、硫黄、硫黄改質剤、改質硫黄前駆体のいずれかからなるもの)を、ホールディング管に導入、滞留し、改質硫黄前駆体と熔融硫黄を重合反応させて高分子量化しても良い。ホールディング管は、スタティックミキサーエレメントを内蔵するホールディング管が好ましい。

【0011】

前記ホールディング管の内部における滞留時間は、管の径、製造量に応じて適宜設定することができるが、好ましくは、1分 ~ 1 時間程度の時間を設定する。

ホールディング管の滞留時間は、硫黄改質剤の使用量と熔融温度により異なる。

硫黄改質のための反応終了時期は、熔融物の粘度により決定することができる。例えば、 140°C における粘度が $0.05 \sim 3.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が好ましいが、改質硫黄から製造される成形物の強度や製造工程の作業性の観点から、 140°C における粘度が $0.05 \sim 2.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が総合的に最適粘度である。

粘度が $0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満では、改質硫黄を使用して得られる土木・建設製品の強度が低くなり、硫黄改質剤による改質効果が不十分となる。粘度が高くなるに従い、改質が進行し、得られる改質硫黄の強度も高くなるが、 $30\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると改質硫黄の成形が困難となり、作業性が著しく悪化する。

前記ラインミキサーを使用すれば、得られる改質硫黄の分子量分布を、通常200 ~ 3000 、好ましくは200 ~ 2500 とすることが容易であり、バッチ式に比べて分子量分布を狭く、かつ平均分子量も同等程度(350 ~ 550)に容易に維持することができる。

【0012】

本発明の耐酸性硫黄資材において改質硫黄は、硫黄が硫黄改質剤と反応して重

合し変性された硫黄であり、純硫黄を含有していても良い。この改質硫黄は、本発明における特定の骨材との組合せにより、従来のセメントを用いたコンクリート等の土木・建設製品ではその使用に耐えられないpH3.5以下になる環境下における使用にも耐えられる優れた耐酸性及び強度を有する土木・建設製品を得ることができる。

【0013】

本発明の耐酸性硫黄資材に用いる骨材は、少なくともCa及びSiを含み、骨材中のCa、Si、Alを酸化物換算した $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が、質量比で0.2以下の無機骨材である。このような無機骨材としては、例えば、石炭灰、珪砂、シリカ、石英粉、石英質岩石、砂利、砂、粘土鉱物、ガラス粉末等のシリカ成分を主体とする骨材の1種又は2種以上等が挙げられる。骨材の $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が質量比で0.2を超えると所望の耐酸性が得られない。従って、本発明の耐酸性硫黄資材においては、 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が質量比で0.2を超える高炉スラグ、焼却灰等は使用できない。前記骨材中のCa量はCaOに換算し、Si量は SiO_2 に換して、Al量は Al_2O_3 に換算してそれぞれ質量比を決定する。この際、Alは必ずしも含まれなくて良い。

前記石炭灰としては、発電用、加熱用等の各種石炭焚燃焼炉から排出される公知のものが使用でき、例えば、フライアッシュ、クリンカアッシュ、ボトムアッシュ等が使用できる。

【0014】

前記無機骨材は、本発明の耐酸性硫黄資材を用いて各種土木・建設製品を調製した際に、該製品の機械的強度を更に向上させるために、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の骨材を5質量%以上含む。このような骨材としては、フライアッシュ、珪砂等が挙げられ、いずれも使用できるが特にフライアッシュが好ましい。ここで、平均粒径とは、レーザー回折法により測定した値を意味する。

本発明の耐酸性硫黄資材においては、本発明の目的を損なわない範囲において、Ca及び／又はSiを含まない他の骨材が含まれていても良い。

【0015】

本発明の耐酸性硫黄資材において、上述の改質硫黄と骨材との混合割合は、質

量比で通常1～5：9～5である。最も望ましいのは、骨材が最密充填構造をとった場合のその空隙を埋める量の改質硫黄が配合された場合であり、この際に強度は最も高くなる。改質硫黄の混合割合が10質量%未満(骨材が90質量%を超える場合)は、骨材としての無機系資材表面を十分に濡らすことができず、骨材が露出した状態となり、強度が十分発現しないと共に遮水性が維持できない恐れがある。一方、改質硫黄の混合割合が50質量%を超える(骨材が50質量%未満の場合)は、改質硫黄単独の性質に近づき強度が低下する傾向にある。

改質硫黄と骨材との混合割合は、骨材の種類、製造する土木・建設製品の種類によっても変化するるので、これらを考慮して上記範囲内から適宜選択することが望ましい。

【0016】

本発明の耐酸性硫黄資材は、上記改質硫黄及び特定の骨材の他に、例えば、製造する土木・建設製品等の種類に応じて要求される曲げ強度等を更に向上させるために、繊維質充填材等を更に含有させることができる。具体的には、本発明の耐酸性硫黄資材を用いてパネルやタイル等の土木・建設製品を調製する場合、繊維質充填材等を更に含有させることにより、該土木・建設製品を薄型化、軽量化することが可能となる。

前記繊維質充填材としては、例えば、カーボンファイバー、グラスファイバー、鋼繊維、アモルファス繊維、ビニロン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、アラミド繊維、あるいはこれらの混合物等が挙げられる。

前記繊維質充填材の径は、材質により異なるが通常 $5\mu\text{m}$ ～1mmが好ましい。繊維質充填材の長さは、短繊維、連続繊維いずれの形態でも良いが短繊維の場合は2～30mmで均一分散可能な範囲が好ましい。連続繊維の場合は、骨材が通過できるような隙間を空けた格子状の素材が好ましく、該素材は、織構造あるいは不織布構造のいずれでもよい。

前記繊維質充填材を含有させる場合の配合割合は、耐酸性硫黄資材に対して通常0.5～10体積%、好ましくは1～7体積%である。

【0017】

本発明の耐酸性硫黄資材には、製造する土木・建設製品の靱性を高めるために

、更に繊維状粒子や薄片状粒子等を混合することができる。

繊維状粒子としては、平均長さ1mm以下のウォラスナイト、ボーキサイト、ムライト等が挙げられる。薄片状粒子としては、平均粒度1mm以下のマイカフレーク、タルクフレーク、バーミキュライトフレーク、アルミナフレーク等が挙げられる。

前記繊維状粒子及び／又は薄片状粒子の含有割合は、耐酸性硫黄資材全体に対して、通常、35質量%以下、好ましくは10～25質量%である。

【0018】

本発明の耐酸性硫黄資材は、例えば、改質硫黄と骨材とを、若しくは必要により他の材料とを、改質硫黄を溶融状態として混合し、冷却することにより調製することができる。改質硫黄は、骨材等と混合する際に溶融することもできるが、該骨材と混合する前に予め120～140℃で保存できる保温機能を備えた貯蔵タンクのような保存槽に改質硫黄を溶融状態で保持し、溶融状態で骨材等と混合することもできる。このような保存槽に改質硫黄を貯留して所望量を適宜使用することにより、バッチ式と異なり連続生産が可能となる。

【0019】

前記改質硫黄と骨材等との溶融混合は、通常120～160℃、好ましくは130～140℃の温度で該改質硫黄の140℃における粘度を0.05～3.0Pa・sの範囲内に維持しながら通常5～30分間溶融混合することにより行うことができ、混合後、120℃以下に冷却することにより所望の耐酸性硫黄資材を得ることができる。

前記溶融混合時における改質硫黄の粘度は、硫黄の重合進行により時間と共に上昇するので、取り扱いが容易で好ましい最適粘度範囲とする必要がある。このような改質硫黄の粘度は、140℃における粘度で0.05～3.0Pa・sの範囲が好ましい。該粘度が0.05Pa・s未満では、得られる資材の強度が低下する傾向にあり、粘度が高くなるに従い、得られる資材の強度も高くなるが、3.0Pa・sを超えると製造時の攪拌が困難となり、作業性が著しく悪化するので好ましくない。

前記溶融混合にあたっては、混合時の温度低下を避けるために骨材等を120～155℃程度に予熱し、混合機も120～155℃の温度に予熱しておくことが好ましい。

前記溶融混合の時間は、硫黄と改質添加剤との重合による高粘度化、更には硬

化を避けるため製造物の性状が許す範囲で極力短時間の方が望ましい。ただし、混合時間が短かすぎると改質硫黄と骨材とが十分混合されず、得られる材料が連続相とならず、隙間が開いたり、表面が滑らかにならない。混合が十分であれば、得られる材料は完全な連続相となり表面も滑らかであるので、該混合時間は、得られる耐酸性硫黄資材の性能を考慮して適宜決定する必要がある。

【0020】

前記溶融混合に使用する混合機は、混合が十分に行えるものであれば特に限定されず、好ましくは固液攪拌用が使用できる。例えば、インターナルミキサー、ロールミル、ボールミル、ドラムミキサー、スクリュウ押出し機、パグミル、ボエーミキサー、リボンミキサー、ニーダー等が使用できる。

【0021】

本発明の耐酸性硫黄資材は、上記溶融混合後、所望の製品、例えば、土木・建設製品の種類に応じて公知の方法等を利用して冷却成形することで得ることができる。冷却成形方法は、例えば、型枠に流し込み冷却・固化し、任意の形状に成形する方法等が挙げられる。また、ヒューム管、マンホール等管状の成形物であれば遠心成形法等が挙げられ、ボックスカルバート、パネル材、タイル、ブロック等は型枠に流し込み振動成形する方法等が挙げられる。

前記成形においては、適宜振動を加えたり、超音波を照射して緻密化しながら成形しても良い。

【0022】

本発明の耐酸性硫黄資材は、種々の場所に施工できるが、その優れた耐酸性能を発揮させるために、以下に説明する本発明の施工方法により施工することが好ましい。

本発明の耐酸性硫黄資材の施工方法は、前記耐酸性硫黄資材を用いて土木・建設製品を上述のように製造し、pH3.5以下の条件となる環境に該土木・建設製品を施工することを特徴とする。

【0023】

前記土木・建設製品としては、例えば、ヒューム管、ボックスカルバート、マンホール、タイル、ブロック、パネル材、床材、壁材等が挙げられ、パネル材は

下水道用補修パネルとして利用もできる。また道路用製品として、U字溝、側溝、歩道境界ブロック、L型ブロック、平板、インターロッキングブロック等の用途、建築用製品として建築用ブロック、パイル、ヒューム管、漁礁、消波ブロック、防波ブロック、土木施工用材料としては、土留用壁、擁壁、L型用壁、矢板等が挙げられる。

これら土木・建設製品において、耐酸性硫黄資材の使用は、製品全部である必要はなく、酸と接触する部分に使用しても目的を果たすことができる。例えば、ヒューム管内壁に当該耐酸性硫黄資材を配置し、その外壁にはコンクリートを配置してもよい。他の用途、例えば、ボックスカルバート、マンホール、タイル、ブロック、パネル材、床材、壁材等においても同様にコンクリートと組み合わせて二層構造にしても良いし、更にコンクリートを耐酸性硫黄資材で挟むような三層構造にしてもよい。

【0024】

前記土木・建設製品を施工する環境は、pH3.5以下の条件となる環境であれば良く、このような下水施設、また、pHが1.5以下の環境にもなりうる酸性温泉施設等における環境であれば良い。

【0025】

【発明の効果】

本発明の耐酸性硫黄資材は、改質硫黄及び特定の骨材を含むので、強酸性雰囲気、高濃度硫化水素雰囲気、高濃度硫黄酸化細菌雰囲気中でも耐腐食性、強度耐久性、外観維持性に優れる。従って、酸性土壌や下水等の土木・建設製品に特に有用である。また、本発明の施工方法では、前記耐酸性硫黄資材を用いるので、特にpH3.5以下の環境下においても、ヒューム管、ボックスカルバート、マンホール、タイル、ブロック、パネル材等を、長期耐久性を期待して施工することができる。

【0026】

【実施例】

以下、実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。なお、例中で作製した各結合材や成型物について、以下に示す方

法に従い各測定及び評価を行なった。

耐酸水溶液性：各例で作製した検体を、常温の10質量%硫酸水溶液及び10質量%塩酸水溶液中に6ヶ月間浸漬後に取り出して、劣化状態を評価した。劣化評価の指標としては、6ヶ月間浸漬後に取り出した際の、外観状態の変化、表面の水分を拭き取った後の質量を計測して求めた質量変化率、圧縮強度を測定して求めた強度低下率を比較した。尚、強度低下率は、検体作製後7日目に30トン加圧テンシロン圧縮強度測定器を使用して測定した圧縮強度を基準として各試験後の検体を同様にして圧縮強度測定し、強度低下率を測定した。

硫酸水溶液に浸漬した結果を表1に、この場合の検体(A)～(E)の外観写真の写しを図2に、塩酸水溶液に浸漬した結果を表2に、この場合の検体(A)～(E)の外観写真の写しを図3にそれぞれ示す。

【0027】

耐硫黄酸化細菌性：500mlバッフル(ヒダ)付きフラスコに、2cm×2cm×4cmの角柱検体及び培養液(NH_4Cl ：2.0g、 KH_2PO_4 ：4.0g、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：0.3g、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：0.3g、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ：0.01g、イオン交換水：1.0リットル、塩酸でpH3.0に調整)100mlを入れ、種菌(硫黄酸化細菌：Thiobacillus thiooxidans IF0 12544)を植菌後、28℃恒温室内で回転振とう培養(170rpm)し、植菌後から4ヶ月後の各例で作製した検体の質量変化及び検体外観状態を調べた。硫黄酸化細菌により硫黄が資化されると、硫酸イオンが生成し重量が減少する。結果を表3に、この場合の検体(A)～(D)の外観写真の写しを図4に示す。

【0028】

コンクリート腐食促進評価：比較例2を除く各例で作製した検体を、湿度95%以上、温度30℃を維持する恒温槽内に、槽内の硫化水素濃度を200質量ppmに保ちながら12ヶ月間設置し、腐食の状況を評価した。劣化評価の指標としては、12ヶ月間設置後に取り出した際の、外観状態の変化、表面の水分を拭き取った後の質量を計測して求めた質量変化率、圧縮強度を測定して求めた強度低下率を比較した。尚、強度低下率は、検体作製後7日目に30トン加圧テンシロン圧縮強度測定器を使用して測定した圧縮強度を基準として各試験後の検体を同様にして圧縮強度測定し、強度低下率を測定した。結果を表4に、この場合の検体(A)～(D)の外

観写真の写しを図5に示す。

【0029】

実施例1

密閉式攪拌混合槽の中に、固体硫黄950gを入れ、120℃で加温して溶解後、130℃に保持した。続いて、約50℃に加熱溶解したジシクロペンタジエン50gをゆっくりと添加し、約10分間静かに攪拌して、初期反応による温度上昇が収束することを確認してから、150℃まで昇温した。反応が開始され、次第に粘度が上昇し、約1時間で粘度が0.1Pa・sに達したところで直ちに加熱を停止し、適当な型又は容器に流し込んで室温で冷却し、改質硫黄(A)を得た。

次いで、平均粒径50 μ m、CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の質量比0.1の石炭灰100g及び平均粒径250 μ m、CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の質量比0.1未満の珪砂690gからなる140℃で予熱した骨材と、上記改質硫黄(A)210gを130℃に再加熱して溶解した溶解物とを、140℃に保った混練機内にほぼ同時に投入した。続いて10分間混練し、これを直径5cm、高さ10cmの円柱型に流し込んで冷却し、検体を作製した。この検体を成型物(A)とする。

【0030】

実施例2

骨材として、平均粒径250 μ m、CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の質量比0.1未満の珪砂780gからなる骨材を用いた以外は実施例1と同様に検体を作製した。この検体を成型物(B)とする。

【0031】

実施例3

図1に示す改質硫黄含有資材の製造システム10を用い以下の方法に従って資材を調製した。製造システム10は、タンク(11、12)と、保温槽13a内に設置された攪拌管13b及びホールディング槽13cからなるスタティックミキサー13と、冷却槽14と、貯蔵タンク15と、バッチ式混合機16とを備える。

140℃に保温したタンク11内で熔融状態にした硫黄を定量ポンプにて流速660g毎分、140℃に保温したタンク12内で熔融状態にしたジシクロペンタジエンを流速35g毎分で、それぞれを150℃に保温したスタティックミキサー13の攪拌管13b(

長さ10cm、内径11.0mm、エレメント数17枚)に液線速度0.4m/分で流し込み、両者を攪拌管13b内で攪拌して反応前駆体を連続的に生成させた。続いて、150℃に保温したホールディング槽13c内を5分間の滞留時間を経て通過させ、130℃に保温したスタティックミキサー型の冷却槽14(長さ18cm、内径11.0mm、エレメント数24枚)を通して130℃まで速やかに冷却し、140℃における粘度1Pa・s、GPCによる平均分子量450、分子量分布が200～2000に達した改質硫黄の溶融物を調製した。該溶融物を130℃に保温した貯蔵タンク15に一時保存した。この製造システム10によって改質硫黄を42kg/hr製造することが可能であった。

次いで、貯蔵タンク15に保存された溶融状態の改質硫黄21kgを、140℃に保った混合機16内に導入すると同時に、140℃で予熱した骨材としての平均粒径250 μ m、CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の質量比0.1未満の珪砂69kg及び平均粒径50 μ m、CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の質量比0.1の石炭灰10kgを該混合機16内に投入した。続いて10分間混練し、これを直径5cm、高さ10cmの円柱型に流し込んで冷却し検体を作製した。この検体を成型物(C)とする。

【0032】

比較例1

普通ポルトランドセメント(日立セメント製)12.44kgと、粒径5mm以下の砂(千葉県君津産)31.42kgと、粒径5mm以下の砂利(山梨県大月産)34.41kgと、水5.72kgとをコンクリートミキサーで混練した後、これを直径5cm、高さ10cmの円柱型に流し込んで、硬化後に脱型し、28日間水中養生し検体を作製した。この検体を成型物(D)とする。

【0033】

比較例2

骨材として、粒径10mm以下、CaO/(SiO₂+Al₂O₃)の質量比0.9の高炉スラグ780gからなる骨材を用いた以外は実施例1と同様に検体を作製した。この検体を成型物(E)とする。

【0034】

【表1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| 検体種類 | 検体(A) | 検体(B) | 検体(C) | 検体(D) | 検体(E) |
| 外観状態 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 腐食状態 | やや腐食、 膨潤 |
| 質量変化率(%) | 0 | 0 | 0 | -62 | +8 |
| 初期強度(MN/m ²) | 59.8 | 51.7 | 62.9 | 35.2 | 65.8 |
| 強度低下率(%) | 1.2 | 3.9 | 0.9 | 100 | 13.2 |

【0035】

【表2】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| 検体種類 | 検体(A) | 検体(B) | 検体(C) | 検体(D) | 検体(E) |
| 外観状態 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 腐食状態 | やや腐食、 膨潤 |
| 質量変化率(%) | 0 | 0 | 0 | -27 | +2 |
| 初期強度(MN/m ²) | 59.6 | 51.3 | 63.2 | 35.0 | 65.8 |
| 強度低下率(%) | 0.9 | 3.2 | 0.4 | 100 | 6.7 |

【0036】

表1、表2並びに図2、図3より、浸漬期間6ヶ月において、実施例1～3で作製した検体(A)～(C)は、比較例1の普通コンクリートを用いた検体(D)が現状をとどめない程に著しく腐食していたのに比べて、試験前の現状をほぼ維持していた。また、骨材としてCaO/(SiO₂+Al₂O₃)の質量比0.9の高炉スラグを用いた比較例2の検体(E)は、硫酸のあるところで表面に侵食が見られた。従って、実施例1～3で作製した検体(A)～(C)は、外観変化及び質量変化が少なく、圧縮強度低下率が低く、非常に高い耐酸水溶液性を示しことが判った。

【0037】

【表3】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| 検体種類 | 検体(A) | 検体(B) | 検体(C) | 検体(D) |
| 外観状態 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 腐食状態 |
| 質量変化率(%) | 0 | 0 | 0 | -49 |

【0038】

表3及び図4より、実施例1～3で作製した検体(A)～(C)は、外観上の変化及び質量変化がなく、耐硫黄酸化細菌性が高いことが判った。同時に評価した比較例1の普通コンクリートを用いた検体(D)は、硫黄酸化細菌の生育環境において腐食が著しいことが確認された。

【0039】

【表4】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 検体種類 | 検体(A) | 検体(B) | 検体(C) | 検体(D) |
| 外観状態 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 腐食状態 |
| 質量変化率(%) | 0 | 0 | 0 | -62 |
| 初期強度(MN/m ²) | 59.9 | 51.6 | 63.7 | 35.4 |
| 強度低下率(%) | 0.3 | 1.1 | 0.1 | 100 |

【0040】

表4及び図5より、評価期間12ヶ月において、実施例1～3で作製した検体(A)～(C)は、比較例1の普通コンクリートを用いた検体(D)よりも外観変化が少なく、重量変化が少なく、圧縮強度低下率が低く、下水道や廃水処理場等のコンクリート腐食環境下において非常に高い耐腐食性を示すことが判った。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例3で用いた改質硫黄含有資材を製造するための製造システムの概略図である。

【図2】

実施例1～3、比較例1及び2で作製した検体の耐酸水溶液(硫酸)試験後の外観状態を示す写真の写しである。

【図3】

実施例1～3、比較例1及び2で作製した検体の耐酸水溶液(塩酸)試験後の外観状態を示す写真の写しである。

【図4】

実施例1～3及び比較例1で作製した検体の耐硫黄酸化細菌性試験後の外観状態を示す写真の写しである。

【図5】

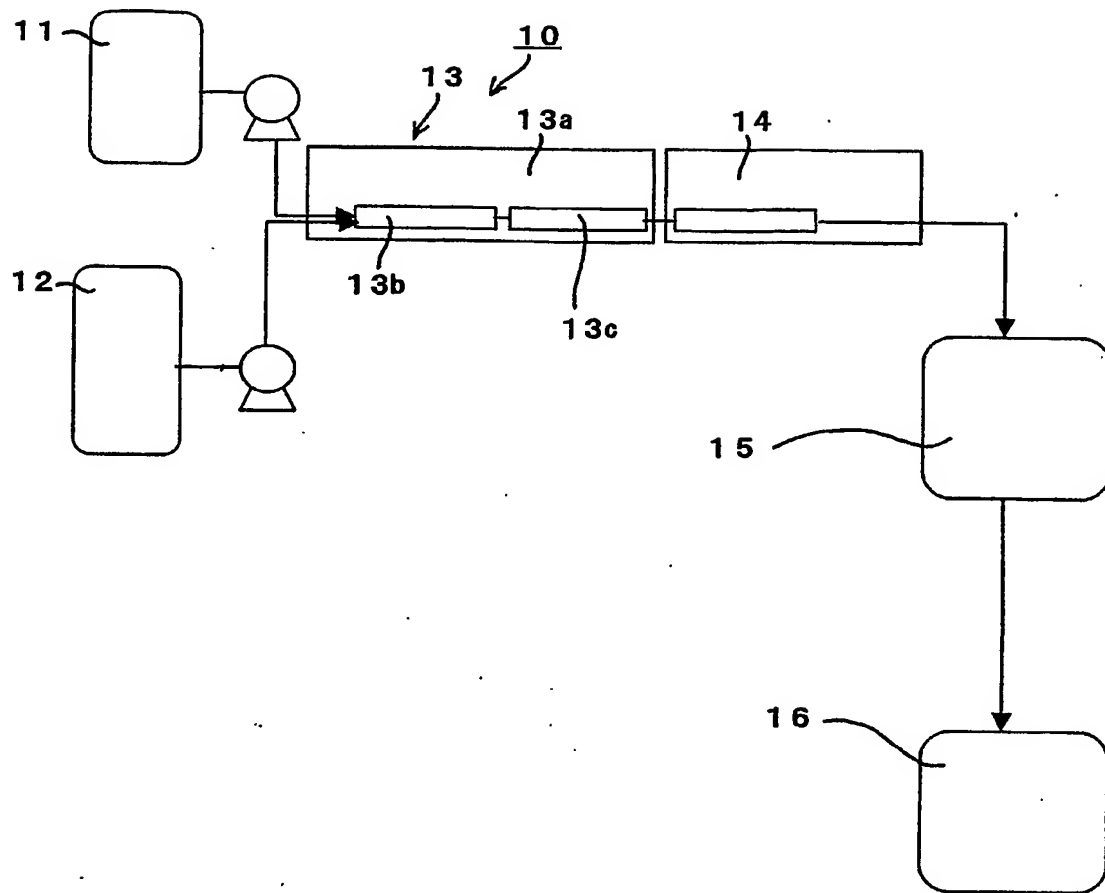
実施例1～3及び比較例1で作製した検体のコンクリート腐食促進評価後の外観状態を示す写真の写しである。

【符号の説明】

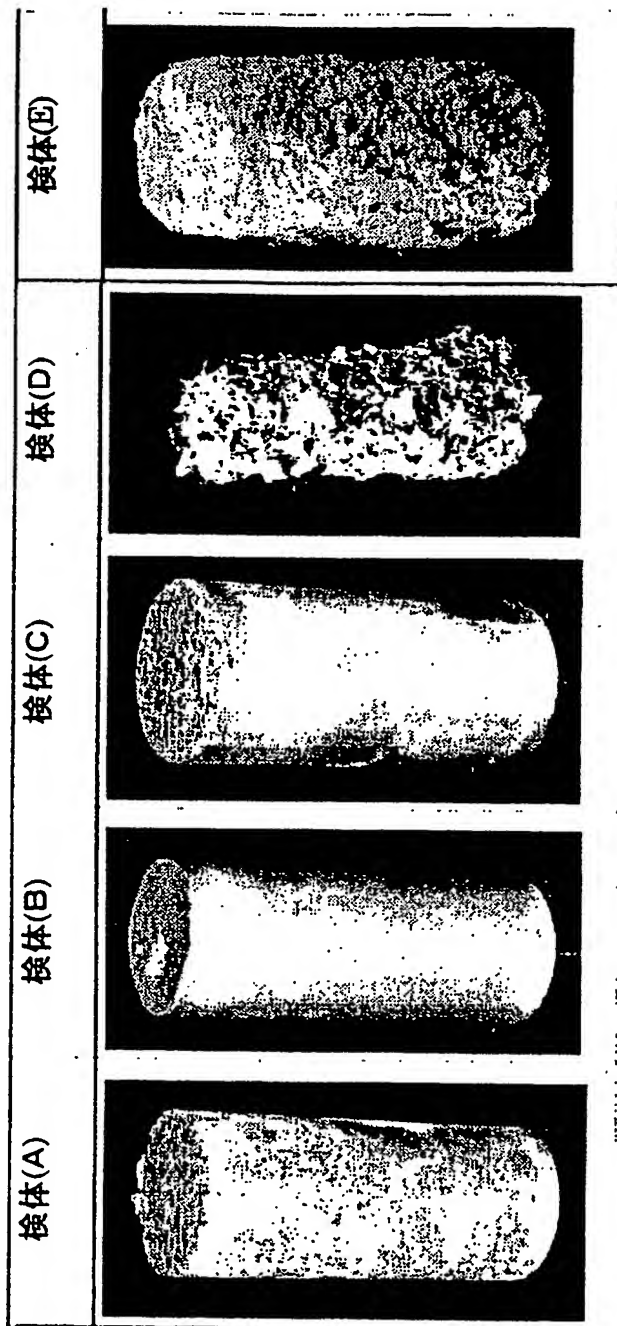
- 1 0 : 製造システム
- 1 1、1 2 : タンク
- 1 3 : スタティックミキサー
- 1 3 a : 保温槽
- 1 3 b : 攪拌管
- 1 3 c : ホールディング槽
- 1 4 : 冷却槽
- 1 5 : 貯蔵タンク
- 1 6 : バッチ式混合機

【書類名】 図面

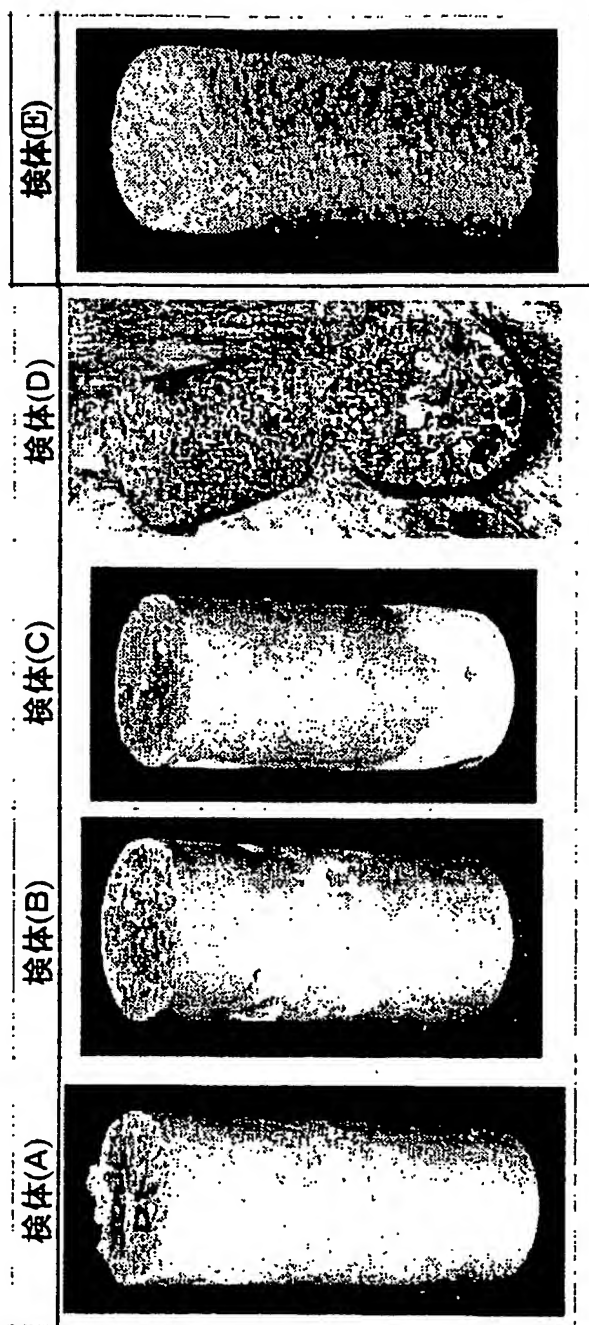
【図1】



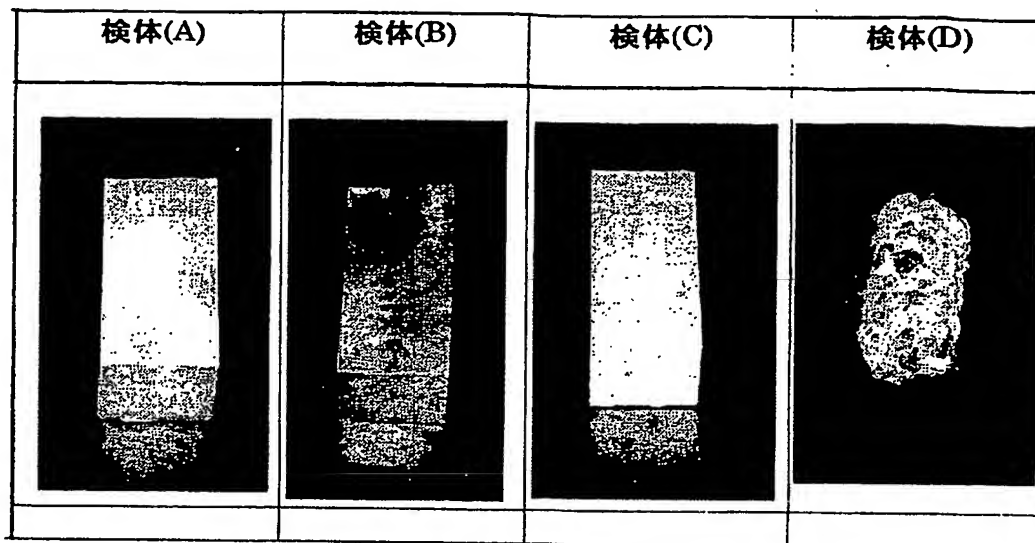
【図 2】



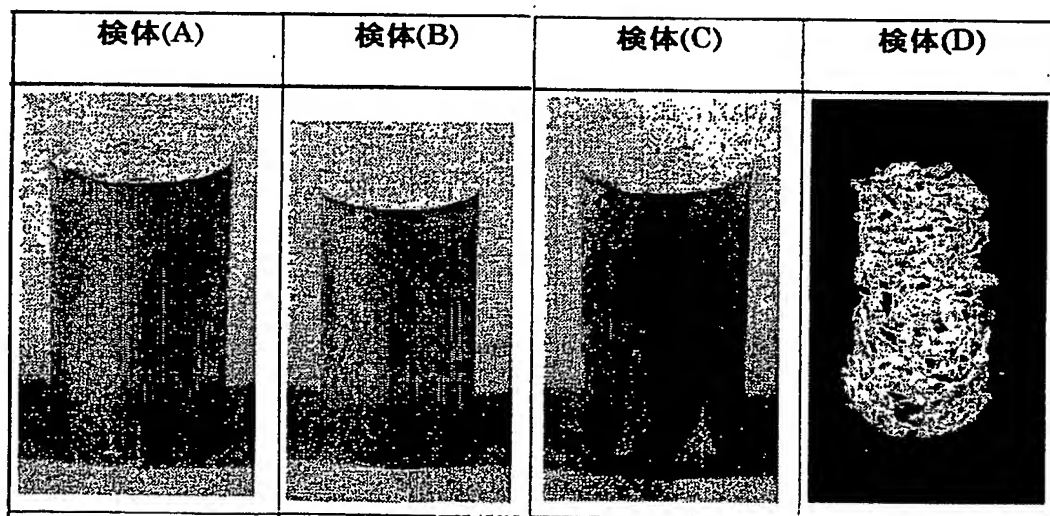
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】酸性土壌地帯や下水道に用いる土木・建設製品を製造するための資材であって、優れた強度を有し、しかも強酸性雰囲気、高濃度硫化水素雰囲気、高濃度硫黄酸化細菌雰囲気中においても耐腐食性及び外観維持性等に優れた性能を発揮しうる耐酸性硫黄資材及びその施工方法を提供すること。

【解決手段】本発明の耐酸性硫黄資材は、硫黄を硫黄改質剤により重合した改質硫黄及び骨材を含み、該骨材が、少なくともCa及びSiを含み、骨材中のCa、Si、Alを酸化物換算した $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の割合が、質量比で0.2以下の無機骨材であり、本発明の施工方法は、該耐酸性硫黄資材を用いて土木・建設製品を製造し、pH3.5以下の条件となる環境に該土木・建設製品を施工することを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004444]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 2002年 6月28日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都港区西新橋1丁目3番12号 |
| 氏 名 | 新日本石油株式会社 |